

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-132101

⑤ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)5月21日

C 08 F 2/22  
2/06  
C 09 D 5/00  
5/02  
D 06 M 15/327

MBL  
MBA  
PPG  
PPU

7107-4J  
7107-4J  
7038-4J  
7038-4J  
7438-4L

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全14頁)

⑭ 発明の名称 含フッ素樹脂水性分散物の製造方法

⑮ 特 願 平1-131731

⑯ 出 願 平1(1989)5月25日

優先権主張 ⑰ 昭63(1988)8月8日 ⑱ 日本(JP) ⑲ 特願 昭63-197391

⑳ 発 明 者 酒 井 武 也 和歌山県和歌山市園部571  
㉑ 発 明 者 村 井 修 大阪府泉南郡岬町湊輪3631-20  
㉒ 発 明 者 林 宏 光 和歌山県和歌山市西浜1450  
㉓ 発 明 者 桑 得 由 美 和歌山県那賀郡打田町西大井366-2  
㉔ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号  
㉕ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 啓

## 明 細 書

## 3. 発明の詳細な説明

## 1. 発明の名称

含フッ素樹脂水性分散物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

1. 含フッ素単量体単位を5～95重量%含有する含フッ素樹脂からなる平均粒子径0.001～0.2 $\mu$ の水性エマルジョン0.2～80重量%(固形分)の存在下にビニル系単量体20～99.8重量%をシード重合させることを特徴とする含フッ素樹脂水性分散物の製造方法。
2. 水性エマルジョンの平均粒子径が0.001～0.05 $\mu$ である請求項1記載の製造方法。
3. 水性エマルジョンが、ラジカル重合可能な不飽和基を有する含フッ素単量体と、界面活性ビニル単量体とをアルコール系またはケトン系溶剤中で共重合し、次いで水を添加し、溶剤を留去して得られるものである請求項1記載の製造方法。
4. 水性エマルジョンがウレタン樹脂エマルジョンである請求項1記載の製造方法。

## (産業上の利用分野)

本発明は含フッ素樹脂水性分散物の製造方法に関するものである。

## (従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

各種高分子物質のいわゆる乳濁液であるエマルジョンは溶媒として水を使用するため、溶剤型の製品に比べ環境や人体に対する安全性の面で有利であり、塗料、繊維加工剤、接着剤、紙加工剤等として現在広く使用されている。

エマルジョンの製造においては、疎水性モノマーをミセル中に可溶化して重合の場を与えたり、生成したエマルジョンの安定化のために、一般にアニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤が単独あるいは混合物として原料モノマーに対して0.5～5重量%使用されている。

しかし含フッ素樹脂水性分散物の製造に関しては、フッ素モノマーの比重が大きく、さらに水中への溶解度も非常に小さいことから通常の

活性剤を用いる乳化重合法ではミセルへの可溶化が困難となり、安定な乳化重合を行なうことができずこれを改善するために特殊な方法が用いられている。

すなわち、フッ素化界面活性剤の使用及び又はメタノール、エタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アセトン、ジオキサンなどの水溶性有機溶剤が比較的多量使用されたり、場合によってはフッ素モノマーをこれらを用いて一度乳化した後重合系に添加する等の処法が採用されている。

これらの作用及び効果は米国特許第3062765号に記述されている通りである。

しかしながら、これらの水溶性有機溶剤等を用いて製造したエマルションは、環境や人体に対する安全性の面で大きな問題が生じ、又前記の界面活性剤を用いて製造したエマルションは、発泡性が大きく、従ってエマルションを塗装する場合に泡がピンホールの原因となったり、更には該界面活性剤は不揮発性であるため、エマ

ルションより調製された皮膜中に残存し、皮膜の耐水性、密着性、引張り強度、耐熱性、耐候性等の低下の原因となり、更に含フッ素単量体の特性の一つである撥水撥油性能が低下することも指摘されている。そのため使用される活性剤量を出来るかぎり少量にする努力が当業界では続けられている。

また含フッ素単量体は一般の単量体と比べると著しく高価であり、その為必要最小限の量で、その効果を発揮させることが重要とされている。(課題を解決するための手段)

本発明者らはかかる実況において使用する活性剤量及び水溶性有機溶剤を出来る限り少くする、あるいはこれら不都合の条件下においても適度な重合速度を有し、さらに得られたエマルションに発泡性がなく、高表面張力で耐水性がよく、しかも含フッ素単量体含量が少量でも十分な撥水撥油性能を有する含フッ素樹脂水性分散物を得る製造方法について鋭意研究の結果、特定の含フッ素樹脂水性エマルション存在下にビ

ニル系単量体をシード重合させることが極めて有効であることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、含フッ素単量体単位を5～95重量%含有する含フッ素樹脂からなる平均粒子径0.001～0.2 $\mu$ の水性エマルション0.2～80重量%(固形分)の存在下にビニル系単量体20～99.8重量%をシード重合させることを特徴とする、泡立ちが少なく高表面張力でかつ耐水性が優れ、しかも含フッ素単量体含量が少量でも十分な撥水撥油性能を有する含フッ素樹脂水性分散物の製造方法に係わるものである。

本発明に使用される含フッ素樹脂水性エマルションの粒子径は、0.001～0.2 $\mu$ が必要で、好ましくは0.001～0.05 $\mu$ がよく、粒子径の大きい含フッ素樹脂水性エマルションを使用した場合は、適度の重合速度を得る事が難かしく、乳化重合を完結するのに長時間が必要となり、得られた含フッ素樹脂水性分散物の安定性も悪くなる。

含フッ素樹脂水性エマルション中の樹脂を構成する含フッ素単量体相当単位の含量は5～95重量%であり、5重量%未満では含フッ素単量体濃度が低すぎて含フッ素単量体の特性の一つである撥水撥油性能が十分発揮されない。

又95重量%を超えると続いて行うシード重合においてフッ素の強い撥油性能によりモノマーの可溶化がさまたげられシード重合が円滑に進行しない。この含フッ素単量体と共重合される単量体としてはラジカル重合可能な不飽和結合を有する単量体の何れでもよく、(メタ)アクリレートが一般に使用される。

また含フッ素樹脂水性エマルションとビニル系単量体との混合比は、ビニル系単量体99.8～20重量%に対して、含フッ素樹脂水性エマルションは0.2～80重量%(固形分)である。含フッ素樹脂水性エマルションの使用量が0.2重量%未満では適度の重合速度と乳化分散安定性を保つことが難かしく、又、80重量%を超えるとフッ素含量が多くなり経済的に不利である。

本発明に使用される含フッ素樹脂水性エマルションは含フッ素モノマー単独又は他のモノマーとの混合物をフッ素化活性剤や水溶性有機溶剤共存下、公知の乳化重合法を用いて重合させて製造することができる。

なお、この時(メタ)アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等のカルボン酸系単量体を多量に使用し、アルカリ膨潤させた後、高剪断力をかけることによって、より小粒径のエマルションを得ることも出来る。また、乳化重合法でなく、イオン性モノマーを含有するフッ素系単量体を溶液重合法で重合し中和後水を添加して溶剤を留去するという所謂転相法でも製造することができる。

さらに別のエマルションとして例えば末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに過剰量のポリアルキレンポリアミンを反応せしめてポリウレタン尿素ポリアミンを生成し、続いてこの生成物にパーフルオロ基含有化合物／トリレンジイソシアネート＝1／1(モル比)

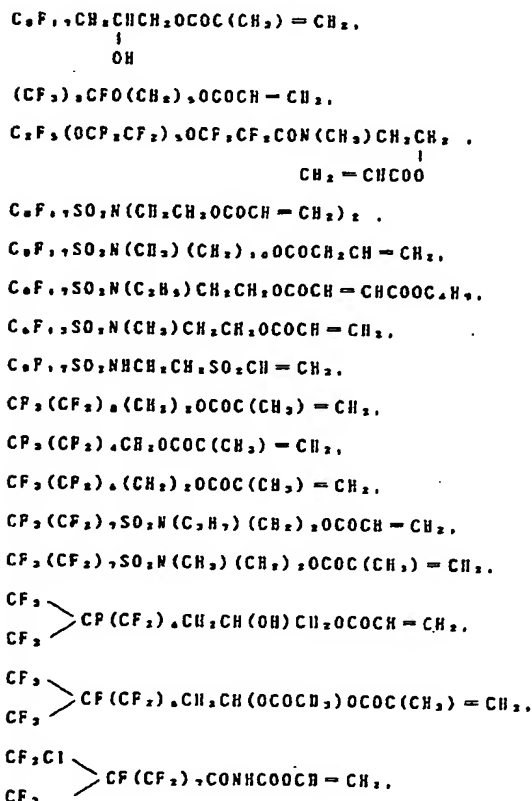
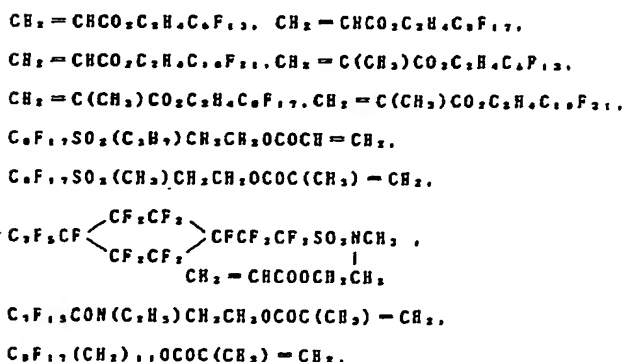
反応生成物を一部反応させた後、酸水溶液と混合するかあるいはさらに酸無水物と反応後塩基物質で中和後、水中に自己分散させて得られるウレタン樹脂エマルションや、活性水素を有するフルオロ基含有化合物／トリレンジイソシアネート＝1／1(モル比)反応生成物を一部反応させる代わりに、1,1,2,3,3-ペンタヒドロパーフルオロウンデシレン-1,2-オキサイド等のフルオロ基含有エポキシ化合物を一部反応させるか、又はウレタン骨格に不飽和二重結合や活性メチレン基等を有するウレタン樹脂にラジカル重合可能な不飽和結合を有する含フッ素単量体をグラフト重合することによって得る方法、及びフルオロ基含有ジオールやフルオロ基含有ジカルボン酸等より合成されるフルオロ基含有ポリエステルポリオールを使用し当業界公知の処方によりウレタン主鎖にフルオロ基を有したウレタン樹脂エマルションも利用できる。

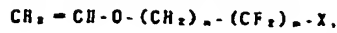
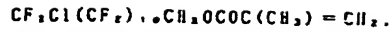
この様にして得られた含フッ素樹脂水性エマルションは、粒子径 0.001～0.2 μであり、粒

子径0.05～0.2 μでは乳白色に見え、粒子径0.05 μ未満の場合は透明ないし半透明のコロイド分散体となり、レーザー光照射でチンダル現象が認められる。

本発明における含フッ素樹脂水性エマルションの製造に用いられる含フッ素単量体としては、フルオロカーボン基及びポリフルオロアルキル基やパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテルなどの公知の化合物を挙げることができる。

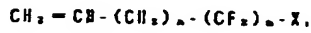
これらの化合物の例としては、例えば





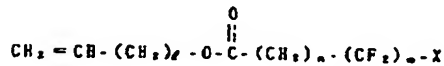
(式中 Xは H, F又は  $-CF\begin{smallmatrix} CF_3 \\ CF_3 \end{smallmatrix}$  であり、nは5

~16、mは0~2の整数である。)



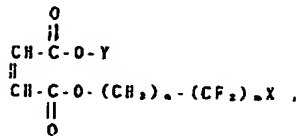
(式中 Xは H, F又は  $-CF\begin{smallmatrix} CF_3 \\ CF_3 \end{smallmatrix}$  であり、nは5

~16、mは0~2の整数である。)



(式中 Xは H, F又は  $-CF\begin{smallmatrix} CF_3 \\ CF_3 \end{smallmatrix}$  であり、nは5

~16、mは0~2、lは0~3の整数である。)



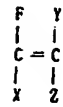
(式中 Xは H, F又は  $-CF\begin{smallmatrix} CF_3 \\ CF_3 \end{smallmatrix}$  であり、YはH,

が望ましく、この分子量以上では自己分散型含フッ素樹脂水性エマルジョンの製造に用いられる溶剤への溶解性が劣る。好ましくは数平均分子量 5,000以下である。

本発明における含フッ素樹脂水性エマルジョンの製造に際しては含フッ素単量体以外にこれと共重合する単量体を併用してもよい、この種の単量体としては、イオン性単量体、(メタ)アクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテル、マレート、フマレート、 $\alpha$ -オレフィンなどの公知の化合物を挙げることができる。

これらの化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、スチレンスルホン酸、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、不飽和カルボン酸単量体とポリオキシアルキレングリコール又は低級アルコールのポリオキシアルキレンオキシド付加物とのエステル類等のイオン性単量体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシルなどのアクリル酸エステル類、

$C_nH_{2n+1}$  (nは1~18) 又は  $-(CH_2)_n-(CF_2)_m-X$  であり、nは5~16、mは0~2の整数である。)



(式中 XはH, F, Cl,  $CF_3$ 、YはH, F, Cl,  $CF_3$ 、ZはH, F, Cl,  $CF_3$ である。)

また上記に示した単量体のマクロモノマーも用いることができる。このマクロモノマーの製造は、当業界において公知の処方により容易に合成される。

例えば、チオグリコール酸及び2-メルカプトエタノール等々と上記単量体を開始剤の存在下にラジカル重合せしめ、得られた反応生成物にグリシジル(メタ)アクリレート及びイソシアネートエチル(メタ)アクリレート等々を反応せしめ、片末端にラジカル重合性不飽和結合を導入することにより得ることができる。

マクロモノマーの数平均分子量は10,000以下

メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチルなどのメタクリル酸エステル類、スチレン、ビニルトルエン、2-メチルスチレン、1-ブチルスチレン、クロルスチレンなどのスチレン系モノマー、アクリル酸ヒドロキシエチル、アクリル酸ヒドロキシプロピル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのヒドロキシ基含有モノマー、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミドなどのN-置換(メタ)アクリル系モノマー、アクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルなどのエポキシ基含有モノマー、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ビバリン酸ビニル、カブロン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、パーサチック酸ビニル、シクロヘキサノカルボン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、n-プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエー

テル、*n*-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、*i*-ブチルビニルエーテル、*n*-ペンチルビニルエーテル、*n*-ヘキシルビニルエーテル、*n*-オクチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、ラウリルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、エチレン、プロピレンなどのモノオレフィン類、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジオクチルなどのマレート類、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチルなどのフマレート類、ブタジエン、イソブレンなどのジオレフィン類、酢酸アリルなどのアリル類、並びにアクリロニトリル、オルガノシロキサンなどのモノマーの他に、上記に示した単量体のマクロモノマーがある。

このマクロモノマーの製造は当業界において公知の処方により容易に合成される。例えば、チオグリコール酸及び2-メルカプトエタノール等々と上記単量体を開始剤の存在下にラジカル重合せしめ、得られた反応生成物にグリシジ

ル(メタ)アクリレート及びイソシアネートエチル(メタ)アクリレート等々を反応せしめ片末端にラジカル重合性不飽和結合を導入することにより得ることができる。

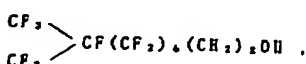
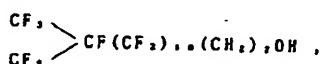
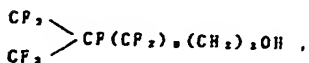
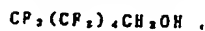
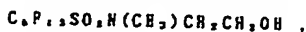
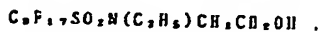
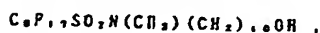
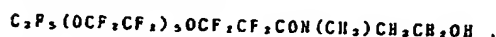
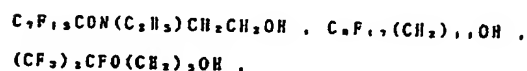
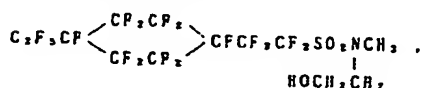
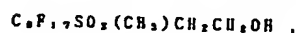
マクロモノマーの数平均分子量は10,000以下が望ましく、これ以上の分子量では自己分散型含フッ素樹脂水性エマルジョンの製造時高粘度となり転相工程に支障をきたし、高濃度で安定な自己分散型含フッ素樹脂水性エマルジョンが得られない。

上記に示した単量体の1種又は2種以上から選択することができる。

本発明における粒子径0.001~0.2 $\mu$ の含フッ素樹脂水性エマルジョンの製造に用いられる開始剤としては、公知のラジカル開始剤が用いられ、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等の過酸化化合物、或いは2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ハイドロクロリド、アゾビスシクロヘキサニルカルボニトリル等のアゾビス系開始剤等が好ましい代表例であ

り、必要に応じて、水溶性アミンやピロ亜硫酸、重亜硫酸ソーダ、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等を賦活剤として重合触媒と組合せて用いたり、また重合度調節剤として、有機ハロゲン化合物、ニトロ化合物、アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサンテンゲン酸等を用いることも出来る。

また本発明における含フッ素樹脂水性エマルジョンの別の処方である、末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマーに過剰量のポリアルキレンポリアミンを反応せしめてポリウレタン尿素ポリアミンを生成し、続いてこの生成物に活性水素を有するフルオロ基含有化合物/トリレンジイソシアネート=1/1(モル比)反応生成物を一部反応させた後、酸水溶液と混合することによって水性エマルジョンを得る方法等において用いられるフッ素基含有化合物としては次の公知のものを挙げることができる。

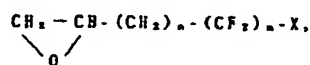


等や、前項に記述した含フッ素単量体、例えばフルオロカーボン基やポリフルオロアルキル基

及びパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテル、マレート、フマレート、 $\alpha$ -オレフィン等と、例えば、2-メルカプトエタノール等をラジカル開始剤の存在下にラジカル重合して得られた反応生成物等が挙げられる。

これらの反応生成物の数平均分子量は10,000以下が好ましく、これ以上の分子量では自己分散型含フッ素樹脂水性エマルジョンの製造時高粘度となり高温度で安定な自己分散型含フッ素樹脂水性エマルジョンが得られない。

その他の化合物として



(式中 X は H, F 又は  $-\text{CF} \begin{smallmatrix} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{smallmatrix}$  であり、 $n$  は 5

~16、 $m$  は 0 ~ 5 の整数である。)

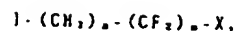


(式中 X は H, F 又は  $-\text{CF} \begin{smallmatrix} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{smallmatrix}$  であり、 $n$  は 5

本発明に係わる含フッ素樹脂水性分散物は、上記の如き方法により得られる含フッ素樹脂水性エマルジョンの存在下に、ビニル系単量体をシード重合させることにより得られるが、本発明に用いられるビニル系単量体としては、(メタ)アクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテルなどの公知の化合物を挙げることができる。

これらの化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸、アクリルアミド、メタクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイン酸イミド等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸アミド、アクリル酸メチル、メタクリル酸メチル、アクリル酸エチル、メタクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸ブチル、パーフルオロアルキルエチル(メタ)アクリレート、ステアシルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-アミノエチルメタクリレート塩酸塩、ジメチルアミノエ

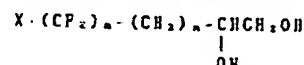
~16、 $m$  は 0 ~ 5 の整数である。)



(式中 X は H, F 又は  $-\text{CF} \begin{smallmatrix} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{smallmatrix}$  であり、 $n$  は 5

~16、 $m$  は 0 ~ 5 の整数である。)

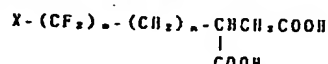
また、フルオロ基含有ポリエステルポリオール用の含フッ素化合物としては、



(式中 X は H, F 又は  $-\text{CF} \begin{smallmatrix} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{smallmatrix}$  であり、 $n$  は 5

~16、 $m$  は 0 ~ 5 の整数である。)

等の含フッ素ジオールや、



(式中 X は H, F 又は  $-\text{CF} \begin{smallmatrix} \text{CF}_3 \\ \text{CF}_3 \end{smallmatrix}$  であり、 $n$  は 5

~16、 $m$  は 0 ~ 5 の整数である。)

等の含フッ素ジカルボン酸及びアジピン酸、1,4-ブタンジオールに代表される公知の化合物が挙げられる。

チルメタクリレート、メトキシメチルメタクリレート、クロルメチルメタクリレート、ジクロルトリアジニルアミノエチルメタクリレート、及びマレイン酸、フマル酸、イタコン酸のエステル等、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のエステル、メチロールアクリルアミド、メチロールメタクリルアミド、メトキシメチルアクリルアミドなどの不飽和カルボン酸の置換アミド類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニル、クロル酢酸ビニルなどの外、ジビニルベンゼン等のジビニル化合物、ビニリデン化合物、スチレンに代表される芳香族ビニル化合物、ビニルピリジンやビニルピロリドンに代表される複素環ビニル化合物、ビニルケトン化合物、ビニルエーテル化合物、ビニルアミド化合物、エチレン、プロピレン等のモノオレフィン化合物、ブタジエン、イソブレン、クロブレン等の共役ジオレフィン化合物、アリルアルコール、酢酸アリル等のアリル化合物、並びに、グ

リジルメタクリレート等で代表される単量体の群から選択される一種以上の単量体が使用される。

本発明において、粒子径  $0.001 \sim 0.2 \mu$  の含フッ素樹脂水性エマルジョンの存在下で、上述のビニル系単量体をシード重合させる際に用いられる重合触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、*p*-メタンヒドロパーオキシド、tert-ブチル過安息香酸等の過酸化物、或いは2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン) ヒドロクロリド、アゾビスシクロヘキサノカルボニトリル等のアゾビス系開始剤等が好ましい代表例であり、必要に応じて、水溶性アミンやピロ亜硫酸、重亜硫酸ソーダ；ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート等を感活剤として重合触媒と組合せて用いたり、また重合度調節剤として、有機ハロゲン化合物、ニトロ化合物、アルキルメルカプタン類、ジイソプロピルキサントゲン酸等を用いることも出来る。

体以外の単量体も共重合されており、そのためビニル系単量体の可溶化が容易に起り乳化重合が効率よく進行するものと考えられる。このようにして含フッ素樹脂水性エマルジョンの粒子内部に添加されたビニル系単量体は重合するものと考えられ、生成した含フッ素樹脂水性分散物の粒子表面は依然として含フッ素樹脂となると考えられる。なおこの含フッ素樹脂にアニオン系、カチオン系、ノニオン系等の強い親水性を示す単量体が共重合されていた場合、この含フッ素樹脂はより安定にエマルジョン粒子表面に存在し得ることになり好ましい。

このようにして生成した含フッ素樹脂水性分散物は殻に含フッ素樹脂を有する二層構造エマルジョンになっていると考えられ、従って樹脂中の平均的フッ素樹脂の割合は少量でもそのフッ素樹脂はエマルジョン粒子表面に局在するためエマルジョン塗膜の撥水撥油性は高性能を保てるものと思われる。

又、含フッ素樹脂は塗膜中といえども加熱下

本発明に係るシード重合反応は、本発明に係る粒子径  $0.001 \sim 0.2 \mu$  の含フッ素樹脂水性エマルジョンの存在下、上記のビニル系単量体、触媒、触媒試活剤及び重合調節剤等を適宜、適当に組合せて、公知の方法で、特別の工夫を施すことなく実施される。

なお、生成する含フッ素樹脂水性分散物の安定性をより良好ならしめる目的で生成する樹脂の物性に悪影響を及ぼさない範囲で従来公知の保護コロイドや界面活性剤を使用出来ることは言うまでもない。

本発明の含フッ素樹脂水性分散物の製造法は、このように含フッ素樹脂水性エマルジョンをシードとして、これに各種ビニル系単量体を添加して乳化重合する方法であり、一般にはこの方法では含フッ素樹脂の撥油性により単量体の可溶化が妨げられ乳化重合が進行しないと考えがちであるが、水中では含フッ素樹脂の撥油性は低下し各種ビニル系単量体は含フッ素樹脂と水の界面に吸着しやすくなると共に含フッ素単量

容易に移動し基材あるいは空気界面に集まるということが知られている。そのため必要に応じ二層構造エマルジョンの芯と殻ポリマー間に架橋を行ったり乳化重合時にジビニルベンゼン等の架橋性モノマーを添加したりして含フッ素樹脂の移動速度を調整することも有効である。

このような含フッ素樹脂を殻とする二層構造エマルジョンを製造する方法としては、まず非含フッ素樹脂エマルジョンを製造しこれをシードとしてフッ素系モノマーを乳化重合する方法も考えられるが、この処法では界面活性剤の使用は極力ひかえなければならぬため高比重でしかも水にはほとんど溶解せず、撥油性をも有するフッ素系モノマーを効率よく非含フッ素樹脂シードに可溶化することは困難であり、我々の開発した製造法が優れていることは明白である。更に、本発明の方法により製造される含フッ素樹脂水性分散物が利用される用途に応じて、通常使用される消泡剤、防カビ剤、香料、蛍光増白剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、補強剤、

充填剤、顔料、帯電防止剤、抗ブロッキング剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、有機溶剤、粘着性付与剤、増粘剤、発泡剤、着色剤等の外、架橋剤としてエポキシ系化合物や、メチロール基又はアルコキシメチル基を持った化合物及び触媒等を、水性樹脂分散物に配合出来る。

本発明の方法により製造される含フッ素樹脂水性分散物は含フッ素単量体の特性、即ち、耐熱性、耐候(光)性、耐薬品性、非粘着性及び離型性、撥水撥油性、低屈折率、低誘電率、低摩擦率、高気体透過性、低表面張力性等をいかす分野で有利に利用することが出来る。

例えば、撥水撥油防汚加工用途、樹脂表面改質剤、ポジ型フォトリソ、光ファイバー、水なし平版印刷版、コンタクト/光学レンズ、塗料及びインキ用途、医用高分子材料、離型性用途、磁気テープ/磁気ディスクのコーティング及び腐蝕性用途、化粧料、記録材料、感光記録紙、サイズ剤、紙加工、OPニス、床剤、固結防止、防カビ剤等の分野に利用でき、繊維物質、

不織布、紙、皮革、ゴム、木材、金属、アスファルト、コンクリート、石こう、ALC板、窯業系サイディング材、ガラス、ガラス繊維及びプラスチックなどに含浸させるか、或いはこれらの表面に塗布して乾燥することに依り利用することが出来る。

#### (実施例)

次に参考例、実施例を掲げて本発明を具体的に説明するが、本発明がこれらに限定されないことは勿論である。なお、例中の部及び%は特記しない限り全て重量基準である。

#### 参考例1

ビスフェノールAの酸化プロピレン付加物(水酸基価260.4)1916部、メチルエチルケトン1485部及び2,4-トリレンジイソシアネートと2,6-トリレンジイソシアネートの80:20の混合物1548部を攪拌機と温度計の付いた丸底フラスコに入れ、75℃で4時間反応させて、7.55%の遊離のイソシアネート基を含むウレタンプレポリマー溶液(A)を得た。

一方別フラスコに6380部のメチルエチルケトンと2,4-トリレンジイソシアネート1740部とパーフルオロアルキルエタノール( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , 分子量464) 4640部を攪拌機と温度計の付いた丸底フラスコに入れ、75℃で4時間反応させて、3.3%の遊離のイソシアネート基を含む生成物(B)を得た。

更に、別のフラスコに1380部のメチルエチルケトンとトリエチレンテトラミン65.6部を入れて均一に混合し、これに上記のウレタンプレポリマー溶液(A)400部を、1時間を要して滴下ロートから徐々に、攪拌下に加え、50℃にて30分間反応させて、ポリウレタン尿素ポリアミン溶液を得た。

この溶液の一滴を使用して赤外線吸収スペクトルを測定したところ、遊離のイソシアネート基に基づく $2250\text{cm}^{-1}$ の吸収は認められなかった。

次にこの溶液に上記の生成物(B)740部を、1時間を要して滴下ロートから徐々に、攪拌下に加え、50℃にて30分間反応させて、パーフルオ

ロアルキル基を有するポリウレタン尿素ポリアミン溶液を得た。

この溶液の一滴を使用して赤外線吸収スペクトルを測定したところ、遊離のイソシアネート基に基づく $2250\text{cm}^{-1}$ の吸収は認められなかった。続いてこの溶液に54部の70%ヒドロキシ酢酸を加え、次いで水1920部を加え減圧下にメチルエチルケトンを留去した。

次に、水を加えて濃度を調整し、樹脂分30%の均一で安定な低粘度のポリウレタンエマルジョンを得た。

得られたポリウレタンエマルジョンは透明でレーザー光線照射によりチンダル現象を有しており、粒子径は $0.006\mu$ であった。

尚、粒子径はCOULTER ELECTRONICS INC 型 COULTER MODEL N4で測定した。

#### 参考例2及び3

表1に示した量のトリエチレンテトラミン及び70%ヒドロキシ酢酸を使用する以外は参考例1に従いウレタンエマルジョンを合成した。得





ルメタクリレート12部、メチルメタクリレート28部、アクリル酸10部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

反応器を80℃に加熱後、アゾビスイソブチロニトリル0.13部をメチルエチルケトン2部に溶解したものを加え重合を開始し、さらに滴下ロートより1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート15部、メチルメタクリレート35部のメチルエチルケトン：イソプロピルアルコール＝4：1混合物100部溶液、及びアゾビスイソブチロニトリル0.07部のメチルエチルケトン10部溶液を3時間にわたって添加した。

モノマーを滴下終了後、アゾビスイソブチロニトリル0.2部をメチルエチルケトン3部に溶解したものを加え、更に2時間熟成を続け、均質な共重合体を得た。

次にこの共重合体にトリエチルアミン14部を加え中和し、続いてイオン交換水300部を加えた後、減圧下50℃以下でメチルエチルケトン及びイソプロピルアルコールを留去し、固形分25

%、粘度30cPの自己分散型含フッ素樹脂水性エマルションを得た。

このエマルションは透明でレーザー光線照射によりチンダル現象が認められ、粒径は0.025μであった。

参考例8～11

表2に記載した単量体及び中和剤を使用する以外は、参考例7の方法に従い、各種自己分散型樹脂水性エマルションを合成した。

表 2

参考例 No	8	9	10	11
反応器仕込み(部)				
FMA	12	20	1	16
MMA	28		14	32
BA		20	13	
その他モノマー	AMPS 10	DMAEMA 10	AA 10	AA 2
滴下ロート仕込(部)				
FMA	15	25	1	15
MMA	35		24	35
BA		25	25	
中和剤種類(部)	トリエチルアミン5	70%グリコール酸1.3	トリエチルアミン14	トリエチルアミン3
生成エマルション粒径(μ)	0.020	0.035	0.025	0.3

(注)

FMA：1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート

MMA：メチルメタクリレート

BA：n-ブチルアクリレート

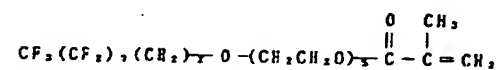
AA：アクリル酸

AMPS：2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸

DMAEMA：N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート

参考例12

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素導入管のついた反応器にメチルエチルケトン100部、



96部、メタクリル酸4部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

反応器を83±3℃に加熱後、アゾビスイソブチロニトリル0.2部をメチルエチルケトン2部に溶解したものを加え重合を開始する。

以後、3時間毎にアゾビスイソブチロニトリル0.2部をメチルエチルケトン2部に溶解したものを追加し、計6時間反応して均質な共重合体を得た。

次にこの共重合体に10%苛性ソーダ水溶液20部とイオン交換水300部を加えた後、減圧下でメチルエチルケトンを留去し粒子径0.15μのエマルションを得た。

参考例13

容量 1 l の攪拌機付きステンレス製オートクレーブに脱酸素したメチルエチルケトン 450 部とアクリル酸 5 部を入れ、内部の空気を窒素で置換する。

次いでテトラフルオロエチレンで置換した後、プロピレン/テトラフルオロエチレン=60/40 モル%の混合モノマーを注入し、内圧 50 kg/cm<sup>2</sup> にする。

攪拌を開始後、昇温し、内温 70℃ になった時に、ベンゾイルパーオキサイド 0.9 部をメチルエチルケトン 10 部に溶解したものを注入し、内圧が 140 kg/cm<sup>2</sup> になるように上記組成の混合モノマーを注入後、アクリル酸 145 部を約 8 時間で注入する。反応は内温 75℃ に保ちプロピレン及びテトラフルオロエチレンの消費速度に応じて各モノマーを補給し内圧 130 ~ 140 kg/cm<sup>2</sup> を保つ。更に 3 時間後と 6 時間後にラウロイルパーオキサイド 0.9 部をメチルエチルケトン 10 部に溶解したものを追加し 12 時間反応後、オートクレーブを冷却し、揮発性物質を蒸発させる。

尚、この間の混合モノマーの消費量は、約 150 部であった。

得られた共重合体の組成を核磁気共鳴 (NMR) より求めた結果、テトラフルオロエチレン/プロピレン/アクリル酸=25/25/50 重量%であった。

次に共重合体 100 部 (固形分 38.5 部) をとりトリエチルアミン 27 部とイオン交換水 160 部を加えた後、減圧下でメチルエチルケトンを留去し、粒子径 0.008 μ の透明な自己分散型含フッ素樹脂水性エマルジョンを得た。

#### 参考例 14

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素導入管のついた反応器にメチルエチルケトン 100 部、CF<sub>3</sub>(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-CH=CH<sub>2</sub> 72 部、CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-CH=CH<sub>2</sub> 14 部、無水マレイン酸 14 部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

反応器を 83±3℃ に加熱後、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部をメチルエチルケトン 2 部

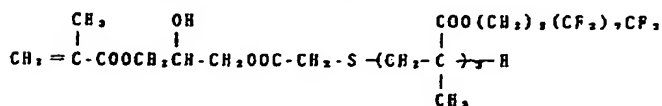
に溶解したものを加え重合を開始する。

以後、3 時間毎にアゾビスイソブチロニトリル 0.2 部をメチルエチルケトン 2 部に溶解したものを追加し、計 12 時間反応して均質な共重合体を得た。

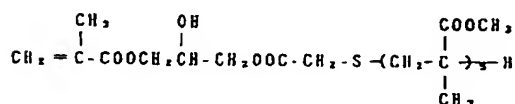
次にこの共重合体に 10% 苛性ソーダ水溶液 57.1 部とイオン交換水 300 部を加えた後、還流下で 2 時間加熱し、無水マレイン酸を加水分解した後、減圧下でメチルエチルケトンを留去し粒子径 0.007 μ の透明な自己分散型含フッ素樹脂水性エマルジョンを得た。

#### 参考例 15

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計、チッ素導入管のついた反応器にメチルエチルケトン 100 部、メタクリル酸 10 部、



50 部、



40 部を仕込み、チッ素ガスを流し溶存酸素を除去する。

反応器を 83±3℃ に加熱後、アゾビスイソブチロニトリル 0.2 部をメチルエチルケトン 3 部に溶解したものを加え重合を開始する。

2 時間後と 4 時間後にアゾビスイソブチロニトリル 0.2 部をメチルエチルケトン 3 部に溶解したものを加え、2 時間熟成、再びアゾビスイソブチロニトリル 0.1 部をメチルエチルケトン 2 部に溶解したものを加え、再び 6 時間反応を続け、均質な共重合体を得た。

次にこの共重合体にトリエチルアミン 15 部を加え中和し、続いてイオン交換水 300 部を加えた後、減圧下でメチルエチルケトンを留去し粒子径 0.02 μ の透明な自己分散型含フッ素樹脂水性エマルジョンを得た。

## 参考例16

イオン交換水 100部、ベレックスSS-L3 部、アセトン40部からなる活性剤水溶液にホモキサ―攪拌下1H,1H,2H,2H-ヘプタデカフルオロデシルメタクリレート30部、スチレン35部、n-ブチルアクリレート32部、アクリル酸3部よりなる混合物を徐々に添加し乳化した。この乳化物の10%をN<sub>2</sub>導入管、攪拌機、温度計を備えた反応器にイオン交換水30部と共に仕込みN<sub>2</sub>置換後80℃に昇温した。過硫酸カリウム(0.1部)水溶液を加えて重合を開始し20分後から残りの乳化物を3時間で滴下した。その後さらに過硫酸カリウム(0.1部)水溶液を添加して85℃で2時間熟成してトリエチルアミン4部を加え中和し粒径0.15μのエマルションを得た。

## 参考例17~19

表3に示すモノマー組成物を用いる以外は参考例16に従い乳化重合を行い、エマルションを合成した。

ないエマルションを得た。

## 実施例2~12

表5に示したシードエマルション、開始剤を用い同表記載の時間重合を行う以外は実施例1に従い乳化重合を行った。得られたエマルションの物性についても同表にまとめて示す。

## 実施例13~15

モノマー組成を表4に示したものとする以外は実施例6に従い乳化重合を行った。得られたエマルションの物性については表5にまとめて示す。

表 4

	スチレン/ n-ブチルア クリレート 1/1混合 物	そ の 他
実施例13	97部	アクリル酸 3部
14	97部	グリシジルメタクリレート 3部
15	99部	ジビニルベンゼン 1部

表 3

	1H,1H,2H,2H-ヘ プタデカフルオ ロデシルメ タクリレート	スチ レン	n-ブチ ルア クリ レート	生成エ マルシ ョン 粒径 (μ)
参考例17	3	50	47	0.2
18	20	50	30	0.2
19	50	50	0	0.2

## 実施例1

参考例1で得たウレタンエマルションの表5に記載した量を、窒素導入管、攪拌機、温度計を備えた反応器にとり、イオン交換水 500部、スチレン/ブチルアクリレート=1/1混合物 100部を加え、室温にて窒素置換した。次で液温度を30℃に調整後 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩(0.1部)水溶液(以下開始剤と略す)を加え、反応器を70℃オイル浴に浸して重合を開始した。

2時間後、開始剤(0.1部)水溶液を加え重合を続け、1時間重合後、冷却しモノマー臭の少

## 実施例16

表5に示したシードエマルション、開始剤を用い同表記載の時間重合を行う以外は実施例1に従い乳化重合を行った。得られたエマルションの物性についても同表にまとめて示す。

## 比較例1~6

表5に示したシードエマルション、開始剤を用い同表記載の時間重合を行う以外は実施例1に従い乳化重合を行った。得られたエマルションの物性についても同表にまとめて示す。

実施例1~16及び比較例1~6で得られたエマルションの保存安定性、泡立ち、乾膜皮膜の耐水性及び撥水撥油性を以下に示す方法で測定した。

以上の結果は表5にまとめて示す。

## &lt;保存安定性&gt;

エマルションをマヨネーズビンに入れ50℃の恒温器内に放置し状態変化を観察した。

×印: 50℃×1週間以内に粗大粒子の沈降及び

増粘やガムアップが認められるもの。

△印：50℃×2週間以内に粗大粒子の沈降及び

増粘やガムアップが認められるもの。

○印：50℃×2週間以上安定なもの。

●印：50℃×2ヶ月以上安定なもの。

<泡立ち>

30ml試験管にエマルジョン10mlを入れ、30秒間激しく振り混ぜ、泡を含む全体積を測定し、増加体積量を%で示した。

<耐水性>

ガラス板上にエマルジョンを塗布し、70℃で1晩乾燥して得た塗膜を水道水中に1日没し、白化度の程度を次の基準に従い目視で判定した。

白化度 { ○ 全く白化せず  
△ やや白化  
× 白化した

<撥水撥油性>

ガラス板上にエマルジョンを塗布し、70℃で1晩乾燥して得た塗膜をエルマゴニオメータ式接触角測定器 (G-1型) を用い接触角を測定し

た。なお撥水性は蒸留水で測定し、撥油性はサラダ油で測定した。

表 5

実施例及び比較例 No.	シード重合エマルジョン				開始剤	反応時間 (hr)	保存安定性	泡立ち (%)	塗膜の物性		
	シードエマルジョン	(部)	合フッ素単量体 (wt%)	粒子径 (μ)					耐水性 (白化度)	撥水性 (度)	撥油性 (度)
実施例1	参考例 1	5	36	0.006	V-50	3	○	0	○	100	70
" 2	" 2	10	36	0.030	V-50	4	○	0	○	105	70
" 3	" 4	5	55	0.031	V-50	5	○	0	○	110	80
" 4	" 5	10	55	0.038	V-50	5	○	0	○	115	83
" 5	" 6	5	8	0.025	KPS	4	○	0	○	105	70
" 6	" 7	5	27	0.025	KPS	4	○	0	○	100	70
" 7	" 8	5	27	0.020	KPS	4	○	0	○	100	70
" 8	" 9	10	45	0.035	V-50	5	○	0	○	110	80
" 9	" 13	5	25	0.008	KPS	3	○	0	○	100	70
" 10	" 14	5	72	0.007	KPS	3	○	0	○	115	85
" 11	" 15	10	50	0.020	KPS	4	○	0	○	120	85
" 12	" 16	20	30	0.150	KPS	10	○~△	20	△	110	80
" 13	" 7	5	27	0.025	KPS	4	●	0	○~△	100	70
" 14	" 7	5	27	0.025	KPS	4	○	0	●	100	70
" 15	" 7	5	27	0.025	KPS	4	○	0	●	100	70
" 16	" 7	50	27	0.025	KPS	3	●	0	○	100	70

表5つづき

実施例及び比較例 No	シード重合エマルジョン				開始剤	反応時間 (hr)	保存安定性	泡立ち (%)	塗膜の物性		
	シードエマルジョン	(部)	含フッ素単量体 (wt%)	粒子径 ( $\mu$ )					耐水性 (白化度)	撥水性 (度)	撥油性 (度)
比較例1	参考例 3	5	36	0.22	V-50	10	重合率70%以下				
" 2	" 10	5	2	0.025	KPS	4	○	0	○	70	15
" 3	" 12	20	96	0.150	KPS	10	重合率70%以下				
" 4	" 11	20	31	0.30	KPS	10	重合率70%以下				
" 5	" 4	0.1	55	0.031	V-50	10	重合率70%以下				
" 6	" 7	0.1	27	0.025	KPS	10	重合率70%以下				

(注) V-50: 2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩

KPS: 過硫酸カリウム(この時の重合温度は80℃)